

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X.2023.102

空间滚动轴承 MoS₂ 薄膜润滑分子动力学模拟

董绍江¹, 程伟伦¹, 汤宝平², 胡小林³

(1. 重庆交通大学机电与车辆工程学院, 重庆 400074; 2. 重庆大学机械传动国家重点实验室, 重庆 400030;
3. 重庆工业大数据创新中心有限公司, 重庆 400707)

摘要: 针对空间滚动轴承往复运动状态下二硫化钼薄膜润滑失效机理不明的难题, 提出了采用分子动力学对薄膜润滑过程进行分析的方法。建立了单层二硫化钼薄膜摩擦原子模型, 针对载荷和环境温度这 2 个空间滚动轴承的重要影响因素展开了二硫化钼薄膜的往复摆动模拟, 得到了摩擦过程中二硫化钼薄膜的摩擦力、粘附力和磨损情况。模拟结果表明: Fe-Ni-Cr 合金探针在单层二硫化钼薄膜上的摩擦为黏滑运动, 载荷在 20~100 nN 范围内探针的摩擦过程不会对薄膜造成磨损, 但在往复运动过程中润滑性能有所提高; 载荷从 200 nN 开始探针的摩擦过程会对薄膜造成磨损, 往复运动过程中摩擦系数不断提高, 润滑性能下降; 400 nN 为单层薄膜的载荷极限, 在该载荷下探针会刺穿薄膜与基底接触此时薄膜迅速磨损失去润滑作用。环境温度在 1 773.15 K 以下对薄膜的润滑作用影响不明显, 但达到该温度后薄膜边界处开始缓慢熔化, 当环境温度达到二硫化钼熔点时薄膜的熔化速度加快并失去润滑作用。从这些发现得到如下结论: 二硫化钼单层薄膜在接触载荷 8 GPa 以下拥有优异的耐磨性和润滑性; 在薄膜未破损的条件下, 反复摩擦过程提升了润滑性能; 二维层状结构对单层二硫化钼薄膜润滑性能有重要的影响, 高温和重载都会对薄膜层状结构造成破坏。

关键词: 二硫化钼; Fe-Ni-Cr 合金; 分子动力学仿真; 微观摩擦; 空间滚动轴承

中图分类号: TH133

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2024)07-043-10

Molecular dynamics simulation of lubrication of space rolling bearing MoS₂ film

DONG Shaojiang¹, CHENG Weilun¹, TANG Baoping², HU Xiaolin³

(1. School of Mechatronics and Vehicle Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, P. R. China; 2. State Key Laboratory of Mechanical Transmissions, Chongqing University, Chongqing 400030, P. R. China; 3. Chongqing Industrial Big Data Innovation Center Co. Ltd., Chongqing 400707, P. R. China)

Abstract: The failure mechanism of molybdenum disulfide thin-film lubrication under the reciprocating motion of

收稿日期: 2022-05-14 网络出版日期: 2023-04-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51775072); 重庆市科技创新领军人才支持计划项目(CSTCCCXLJRC201920); 重庆市高校创新研究群体(CXQT20019); 重庆市北碚区科学技术局技术创新与应用示范项目(2020-5)。

Supported by National Natural Science Foundation of China (51775072), Chongqing Science and Technology Innovation Leading Talents Support Program (CSTCCCXLJRC201920), Chongqing University Innovation Research Group (CXQT20019), and Technology Innovation and Application Demonstration Project of Chongqing Beibei Science and Technology Bureau (2020-5).

作者简介: 董绍江(1982—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为空间滚动轴承失效机理分析、状态分析和寿命预测, (E-mail) dongshaojiang100@163.com。

space rolling bearings remains unclear. This study proposed a method to analyze the thin-film lubrication process using molecular dynamics. A friction atomic model of the single-layer molybdenum disulfide film was established. The reciprocating oscillation simulation of the molybdenum disulfide film was carried out based on two important factors affecting space rolling bearing: load and ambient temperature, focusing on friction, adhesion, and wear. Simulation results reveal that friction of the Fe-Ni-Cr alloy probe on the single-layer molybdenum disulfide film exhibits stick-slip motion. The probe's friction within the range of 20~100 nN does not induce wear on the film; however, it enhances the film's lubrication performance during reciprocating motion. Starting from 200 nN, the probe's friction process causes wear on the film, leading to a continuous increase in friction coefficient during reciprocating motion and a decrease in lubricating performance. The load limit for a single-layer film is found to be 400 nN, beyond which the probe pierces the film and contacts the substrate, resulting in rapid wear and loss of lubrication effect. Ambient temperature below 1 773.15 K has no significant effect on the film's lubrication effect. However, above this temperature, the film boundary starts to melt slowly. Upon reaching the melting point of molybdenum disulfide, the film's melting speed accelerates, leading to a loss of lubricating effect. Conclusions drawn from the study are as follows: The contact load of the molybdenum disulfide monolayer film exhibits excellent wear resistance and lubricity below 8 GPa; in the event of film damage, repeated friction processes can improve lubricating performance; the two-dimensional layered structure significantly influences the lubricating properties of the monolayer molybdenum disulfide film, and exposure to high temperature and heavy load can damage the film's layered structure.

Keywords: molybdenum disulfide; Fe-Ni-Cr alloy; molecular dynamics simulation; microscopic friction; space rolling bearings

从2004年英国曼切斯特大学 Novoselov 等^[1]通过机械剥离的方式获得石墨烯后,人们对类石墨烯纳米材料开始了广泛的研究。二硫化钼(MoS_2)因为拥有 1.8 eV 的能带间隙和二维层状结构,在半导体领域备受关注,被认为是次世代最优秀的半导体材料之一,而且 MoS_2 因为优秀的润滑性和耐磨性成为了固体润滑剂最常使用的原材料之一。研究发现其润滑作用与 MoS_2 层间在切向力作用下易发生位移有关。

航天器在太空环境下,因为工况特殊(高温、低温、真空和重载)并且一些摩擦副无法连续供给润滑油脂,所以采用固体润滑剂。空间滚动轴承作为旋转机构的关键零部件在航天器中大量使用,这些轴承的使用寿命直接影响到航天器的服役时间和工作性能。航天器在执行卫星天线的展开和空间相机的对地扫描等任务过程中,旋转机构需要在一定角度内往复运动,此时的轴承不是做常规的旋转运动,而是进行小角度、高频率的摆动,迫使接触局部的润滑薄膜磨损加剧,极大地考验轴承的润滑性能。当 MoS_2 薄膜完全磨损时轴承判断为润滑失效,此时航天器的稳定性、安全性和可靠性将受到很大的威胁。

因此,对往复摆动状态下 MoS_2 润滑薄膜的摩擦特性和磨损状态进行研究,对探究空间滚动轴承的失效机理和提高航天器的服役时间有十分重要的意义。张仁辉等^[2]通过液相冰浴超声剥离法制备了 MoS_2 纳米片。摩擦磨损实验表明, MoS_2 纳米片在高速高载下能有效降低摩擦系数,具有一定抗磨损能力。赵云平等^[3]对 MoS_2 固体润滑的滚轴轴承进行了真空摆动实验,实验表明小角度的往复摆动中 MoS_2 难以形成有效的转移润滑膜,摆动角度和频率与薄膜磨损、轴承运转寿命有直接关系。这些研究探讨了 MoS_2 的摩擦磨损性能,但缺少对润滑过程中薄膜的磨损变化的探究,而且制备和实验过程繁琐,需要消耗大量的时间,对检测设备精度要求也非常高。邵宇飞等^[4]通过分子动力学模拟研究了李晶界对 MoS_2 拉伸行为的影响,结果表明李晶界能减少 MoS_2 的断裂应变,但该研究不是在太空环境中轴承的润滑摩擦条件下进行的。

目前对空间滚动轴承失效机理的研究相对较少,仅有少数实验研究,缺少理论支撑。又因为空间滚动轴承失效对振动信号的改变微弱难以甄别,导致传统故障诊断方式在空间滚动轴承中难以应用。通过实验的方式难以在微观尺度下对空间滚动轴承薄膜的变化过程进行探究,而分子动力学是一个很好的工具。因此,

提出了在微观尺度下针对 MoS₂摩擦界面进行模拟分析的方法。从原子尺度摩擦^[5]入手探究 MoS₂薄膜往复摩擦过程,利用分子动力学对 MoS₂薄膜摩擦磨损过程进行模拟,通过分析摩擦系数和磨损程度判断润滑薄膜的失效行为,探究载荷与环境温度对单层 MoS₂薄膜摩擦效果的影响。

1 模拟模型与方法

1.1 建立模型

模拟模型由边界层、恒温层、牛顿层和探针 4 个部分组成,边界层、恒温层和探针由 Fe-Ni-Cr 合金构成,而牛顿层由 MoS₂构成。

MoS₂^[6]由 S-Mo-S 三原子构成,是中间层为 Mo 原子、上下 2 层为 S 原子的“三明治”层状结构。每一层的原子都是平面六角阵列方式排列,Mo-S 键长度为 2.4 nm,晶格常数为 3.2 nm,二维 MoS₂薄膜结构与石墨烯相似,如图 1 所示,图中蓝色球体代表 Mo 原子,黄色球体代表 S 原子。Fe-Ni-Cr 合金是具有优异的机械和耐腐蚀性的最常使用的不锈钢材料之一。根据金属原子在晶胞中分布的晶体结构不同,Fe-Ni-Cr 合金可以分为奥氏体(FCC)和铁素体(BCC),Fe、Ni 和 Cr 的各种晶体结构体的晶格常数如表 1 所示。

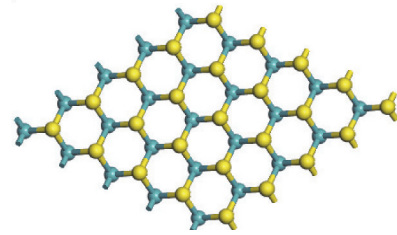


图 1 二维 MoS₂薄膜结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of two-dimensional MoS₂ film structure

表 1 不同元素晶格常数表

Table 1 Lattice constants of different elements

元素	晶体结构	晶格常数/nm	元素	晶体结构	晶格常数/nm	元素	晶体结构	晶格常数/nm
	FCC	0.363		FCC	0.352		FCC	0.366
Fe	BCC	0.287	Ni	BCC	0.275	Cr	BCC	0.288
	HCP	0.257		HCP	0.248		HCP	0.259

与宏观尺度下体积力主导的摩擦机制不同,在微观尺度下摩擦力主要表现为表面的相互作用力。微观下的接触面由高低不同的微凸体组成,单微凸体-微凸体^[7]的摩擦可以看成研究微观尺度下摩擦机制的基本单元^[8]。因此,以微凸体-平面的摩擦模型为基础,使用 Fe-Ni-Cr 合金作为基底和探针从单层 MoS₂薄膜入手,模拟探究 MoS₂薄膜的润滑特性。采用针对分子动力学、蒙特卡洛模拟和其他粒子模拟中生成的数据进行可视化与分析的软件 OVITO 获得的可视化结构如图 2 所示。

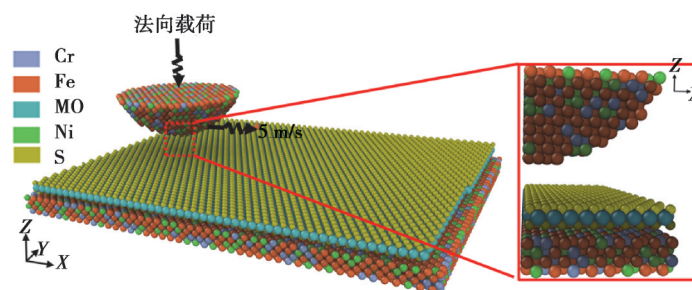


图 2 摩擦模型原子结构图

Fig. 2 Atomic structure of the friction model

图 2(b)为模型的剖视图,模型可以分为探针、MoS₂薄膜和基底 3 个部分,Fe-Ni-Cr 合金作为基底可以模拟 MoS₂薄膜在轴承表面的吸附。具体模型尺寸划分及原子数如表 2 所示。

表2 模型尺寸参数表

Table 2 Model size parameters

名称	尺寸/nm ³	原子数
探针	$\frac{4}{9}\pi \times 0.3^2$	2 052
MoS ₂ 层	16.0×13.0×1.2	14 172
基底	17.0×13.0×0.7	13 206

1.2 势函数

势函数是描述原子间相互作用关系的函数,在进行分子动力学计算时选用适当的势函数,可以得出精确的模拟结果。常用的势函数有 Tersoff 势、EAM 势、Lennard-Jones 势和 REBO 势等。

S-Mo-S 层内存在作用力较强的共价键,而层间为较弱的范德华力,属于多种力互相作用的多势体。因此,在进行分子的动力学计算时要选择考虑不同作用力贡献的多势体函数如:MEAM 势、Stillinger-Weber 势、AIREBO 势、REBO 势等。Jiang 等^[9]针对 MoS₂ 晶体结构特点对 Stillinger-Weber 势进行调整,提出了一个适用于 MoS₂ 动力学计算的 Stillinger-Weber 势函数。Liang 等^[10-11]以 REBO 势为基础在键序项中引入配位函数用来区分多体势中的配位贡献和角贡献,提供了一种计算 S-Mo-S 分子动力学的 REBO 势函数。REBO 势能更好地体现 MoS₂ 的结构和弹性性能,因此,将使用 REBO 势函数进行模拟计算。其公式为

$$E_b = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} f_{ij}^c(r_{ij}) (V^R(r_{ij}) - b_{ij} V^A(r_{ij})) \quad (1)$$

式中: E_b 为系统结合能; r_{ij} 为原子 i 和原子 j 之间的距离; $V^R(r_{ij})$ 和 $V^A(r_{ij})$ 是原子 i 和原子 j 之间成对的排斥和吸引力; f_{ij}^c 是原子 i 和原子 j 的截断函数; b_{ij} 是原子 i 和原子 j 之间的键序项。 b_{ij} 的计算公式为

$$b_{ij} = \left[1 + \sum_{k \neq i, j} f_{ik}^c(r_{ik}) G(\cos(\theta_{ijk}) + P(N_i)) \right]^{-1/2} \quad (2)$$

式中: θ_{ijk} 为 Mo-S-Mo 原子形成的夹角角度; N_i 为第 i 个原子; G 为键角项; P 为配位项,其公式为

$$P(N_i) = -a_0(N_i - 1) - a_1 e^{-a_2 N_i} + a_3 \quad (3)$$

式中: a_0 、 a_1 、 a_2 、 a_3 为系数。

截断函数和 $f_{ik}^c(r_{ik})$ 由下式一同给出:

$$f_{ik}^c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_{lk}^{\min}; \\ \frac{1 + \cos\left(\frac{r_{ij} - R_{lk}^{\min}}{R_{lk}^{\max} - R_{lk}^{\min}}\right)}{2}, & R_{lk}^{\min} < r_{ij} < R_{lk}^{\max}; \\ 0, & r_{ij} > R_{lk}^{\max}. \end{cases} \quad (4)$$

式中: R_{lk}^{\max} 为最大截断距离; r_{il} 为原子 i 与 l 的距离; R_{lk}^{\min} 为原子 l 与 k 的最小影响距离。

采用 EAM 势描述 Fe-Ni-Cr 合金的性质,其公式为

$$E_i = F_\alpha \left(\sum_{j \neq i} \rho_\beta(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) \quad (5)$$

式中: E_i 为原子 i 的总能量; F_α 为嵌入能量,是关于原子电子密度 ρ 的函数; $\phi_{\alpha\beta}$ 是一对势相互作用函数, α 和 β 是原子 i 和 j 的元素类型。Zhou 等^[12]通过密度泛函计算,改进了一种新的 Fe-Ni-Cr 结构的 EAM 势函数,并证明了其在奥氏体和铁素体不锈钢中的机械性能。

因为 MoS₂ 和 Fe-Ni-Cr 合金之间没有专用的势函数,所以使用 LJ 势函数对^[13]描述剩余元素之间的作用力。其公式为

$$E = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad r < r_c \quad (6)$$

式中: ϵ 是能量单位; σ 是距离单位; r_c 是 LJ 截止值。各个元素之间的 LJ 参数如表 3 所示。

表 3 各元素 LJ 势参数表
Table 3 LJ potential parameters of each element

元素	ϵ	σ	元素	ϵ	σ
Mo-Fe	0.001 17 00	2.656 7	S-Fe	0.002 588 1	3.094 5
Mo-Ni	0.001 256 8	2.621 9	S-Ni	0.002 780 0	3.059 8
Mo-Cr	0.001 256 8	2.706 1	S-Cr	0.002 780 0	3.144 0

1.3 模拟条件与计算

模拟过程中的探针设置为刚体,施加恒定法向载荷和移动速度。基底一部分设置为刚体,作为模型边界,称为刚体层;另一部分施加恒定温度,模拟环境温度,称为恒温层。MoS₂层与恒温层都维持在宏观正则系综下模拟,保证模拟过程中系统的能量守恒。

使用控制温度,其原理是通过力的计算调节原子的速度。其公式为

$$F = F_c + F_f + F_r, \quad (7)$$

$$F_f = -\frac{m}{\lambda_{\text{damp}}} v, \quad (8)$$

$$F_r \propto \sqrt{\frac{k_B T m}{dt \lambda_{\text{damp}}}}. \quad (9)$$

式中: F_c 为原子间作用力计算的保守力场; F_f 则是与原子速度成正比的摩擦阻力或黏性阻尼项; m 为原子质量; λ_{damp} 为阻尼因子; F_r 为 T 温度下溶剂原子与粒子随机碰撞产生的力,由波动/耗散定理推导出来; k_B 为玻尔兹曼常数; v 为原子速度; dt 为单位时间。随机数用于随机力的大小和方向,且该随机为均匀随机数。

计算各层的温度、受力和能量变化,每 5 ps 计算一次法向受力和切向受力,表示接触面的摩擦力和压力,进行有效摩擦系数的计算。

$$F = \frac{1}{N} \sum_{i=n_1}^{n_2} f_i, \quad (10)$$

$$u_{\text{ef}} = \frac{F_t}{F_n}. \quad (11)$$

式中: n_1 和 n_2 分别表示开始时间和结束时间; f_i 为第 i 个原子的受力; u_{ef} 为有效摩擦系数,与宏观下测量的摩擦系数不同; F_t 和 F_n 分别为平均摩擦力和法向受力。

通过轴承轻载(赫兹接触应力小于 1 GPa)换算到探针上的载荷为轻载小于 40 nN,所以将载荷范围设置在 20~400 nN 以模拟轴承薄膜的轻载到重载破坏的过程。对 3 K(太空平均温度)、283.32 K(地球周围空间平均温度)、300 K(空间站内部温度)、1 773.15 K(空间站外部温度)和 2 648.15 K(MoS₂熔点)的摩擦进行模拟。探针与虚拟原子通过弹簧连接,设置较高的弹簧系数以防止探针运动过程在 X 、 Y 和 Z 方向上发生抖动。先对探针在 X 轴方向上设置 5 m/s 的恒定速度,再改变速度方向使其沿 X 轴负向移动,以模拟轴承往复摆动。进行 3 次往复摆动,每 1 次摆动时长为 400 ps,共计模拟时长 1 200 ps,所有计算均通过 LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator)实现。LAMMPS 是一种经典的分子动力学代码,整合了牛顿运动方程和一些原子的相互作用势函数。可以在计算机上构建和运行 LAMMPS 代码,实现分子动力学的模拟。通过改变环境温度和载荷进行摩擦模拟,记录摩擦过程中各部分的受力、温度和势能变化以及每个原子的温度、应力和坐标。最后计算出摩擦系数并分析润滑性能与各种影响因素的关系。MoS₂薄膜润滑机理分析流程如图 3 所示。

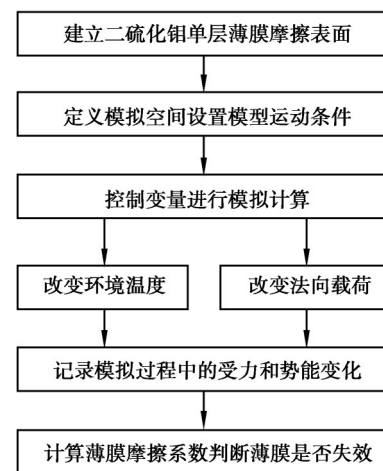


图 3 MoS₂薄膜润滑效果分析流程图

Fig. 3 Flowchart of lubrication effect analysis of MoS₂ film

2 结果与分析

根据 MoS_2 层状结构特点,建立了单层的 MoS_2 薄膜模型,在不考虑层间作用的条件下研究薄膜的摩擦特性。在太空温度(3 K)下对单层 MoS_2 进行了不同载荷下的往复摆动摩擦模拟。对比模拟结果可以明显看出,载荷在20~100 nN区间针尖在往复摩擦过程中薄膜没有出现明显的划痕;当载荷继续增大到200 nN,探针在摩擦过程中留下明显划痕,薄膜结构的破坏随着往复摩擦次数不断积累,并且在探针的运动前方形成隆起;载荷增加到300 nN时,经过3次往复摩擦薄膜上出现了明显的穿孔;载荷增至400 nN时,薄膜在第1个往复运动中就出现了较严重的穿孔,经过3次往复摩擦探针路径上的 MoS_2 完全磨损,Fe-Ni-Cr合金基底表面也呈现较严重的磨损。结果如图4所示。

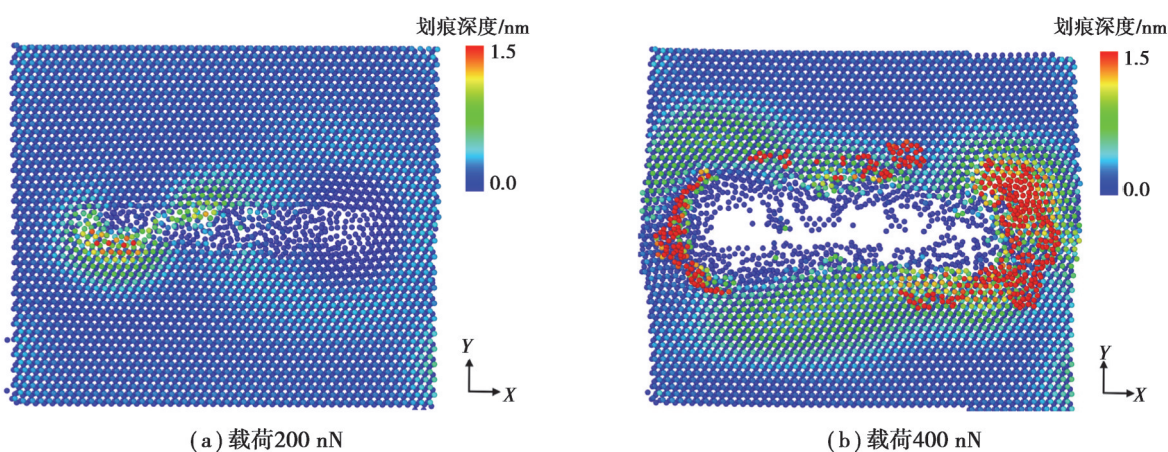


图4 往复摩擦划痕磨损情况图

Fig. 4 Reciprocating friction scratch wear

从图4(a)和(b)的对比可以明显看出载荷增加导致薄膜产生严重的破坏,载荷的增加使探针与薄膜的实际接触面积增大从而划痕长度和宽度都增加。通过薄膜磨损原子在Z轴上的位移可以直观地看出不同载荷的薄膜磨损程度,载荷在200 nN时薄膜原子在XY平面内发生改变,且只有路径上的原子会发生位移。而载荷为400 nN时路径上的原子都被挤出所在区域,单层薄膜厚度在0.7 nm左右,而原子在Z轴的最大位移达到1.5 nm,说明原子已经从薄膜上剥落以磨屑的形式附着在薄膜上,并且基底上也出现轻微划痕(图5),说明此时 MoS_2 薄膜的润滑已经失效。

图5展示的是基底恒温层的磨损情况,摩擦路径上的原子已经出现了剥落,甚至该层已经出现穿孔。为探究磨损带来的影响,进一步分析了探针与薄膜间的受力关系,计算了摩擦系数,并对每一次往复摩擦结果进行对比发现:载荷在20~50 nN的区间内,探针和薄膜间的受力存在一定的波动,波动间隔近似 MoS_2 的晶格常数0.32 nm,说明此时探针与薄膜发生黏滑(stick-slip)运动^[14],黏滑运动分为2个阶段对摩擦过程起到阻碍和促进的作用。载荷达到100 nN时,这种现象开始改变,摩擦力的波动范围开始减小,说明运动过程中的黏滑现象在减弱。

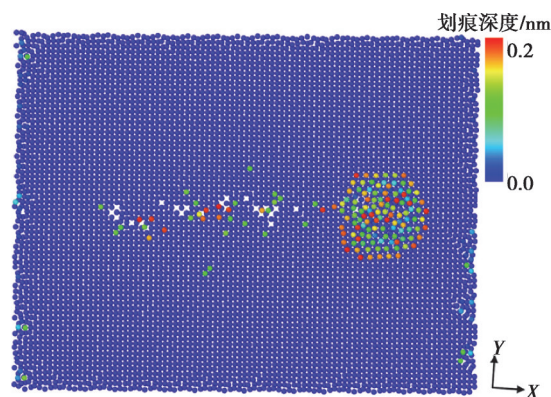
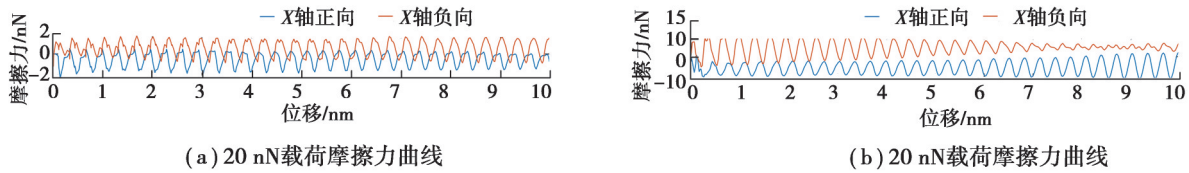


图5 基底恒温层磨损程度图

Fig. 5 Wear of substrate constant temperature layer

图6为20 nN探针沿X轴正向运动和100 nN探针沿X轴负向运动,可以明显看出摩擦力存在一个等间隔的波动:载荷为20 nN时摩擦力前半段波动幅值较大,载荷100 nN时摩擦力波动较小。对比其载荷下薄膜的法向力发现,在20 nN的载荷下时法向力的波动对摩擦力的影响较大,当载荷增加后这个影响有所减弱,载

荷稳定后的摩擦力方向始终与运动方向相反。

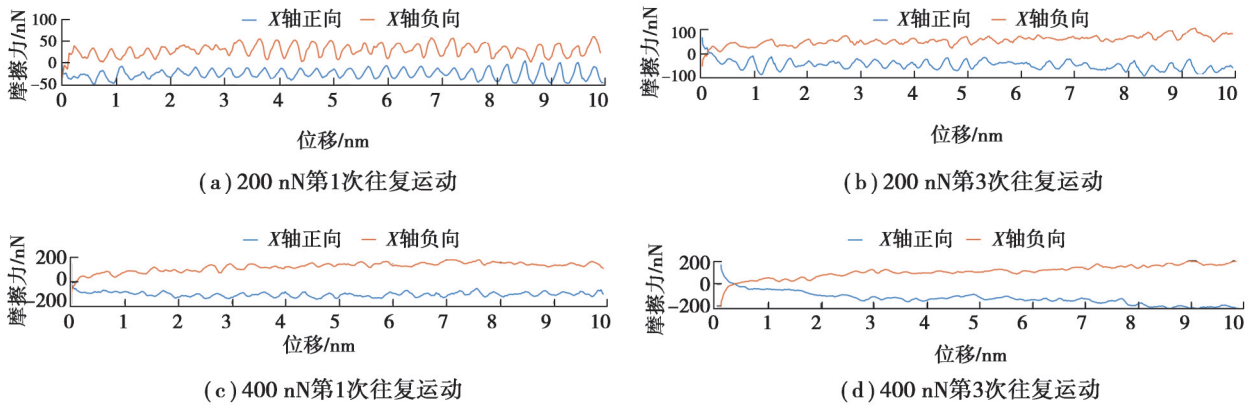


(a) 20 nN 载荷摩擦力曲线 (b) 20 nN 载荷摩擦力曲线

图 6 往复运动摩擦力、载荷随位移变化曲线

Fig. 6 Variation curves of reciprocating friction and load with displacement

载荷增加到 200 nN 使运动路径上产生痕迹,摩擦力的部分波动间隔达到了 0.4 nN,其原因是 MoS₂ 的晶格结构受到破坏。摩擦力的波动范围减小,说明黏滑运动对摩擦带来的促进作用在减小。每次往复运动都会加深“摩擦回路”,破坏薄膜结构,增大摩擦力。位移-摩擦力曲线如图 7 所示。

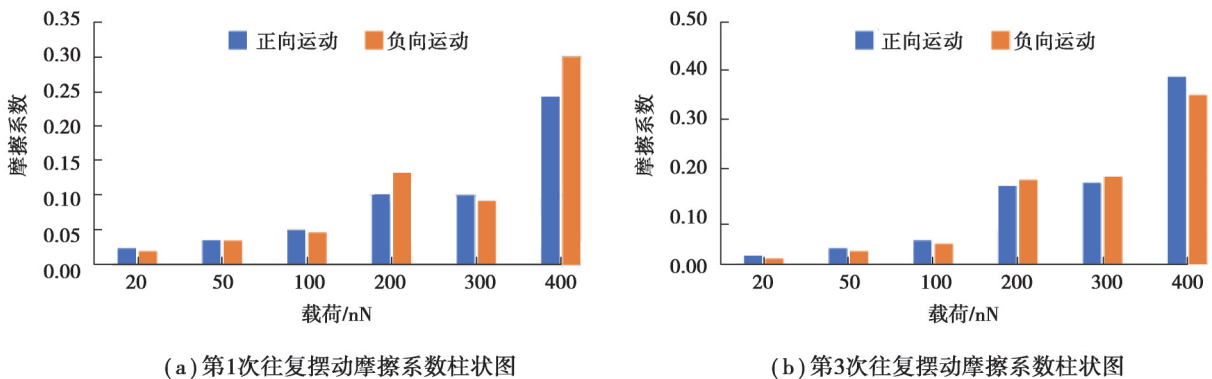


(a) 200 nN 第 1 次往复运动 (b) 200 nN 第 3 次往复运动 (c) 400 nN 第 1 次往复运动 (d) 400 nN 第 3 次往复运动

图 7 往复运动摩擦回路图

Fig. 7 Friction loop of the reciprocating motion

从图 7 可以看出 200 nN 载荷下第 1 次往复运动的摩擦力曲线在沿 X 轴正、负向具有相同的趋势,但随着薄膜的磨损摩擦力曲线形状发生改变。加载到 400 nN 时往复运动的摩擦力的变化走势已经不同,从图 7(d) 可以看到在位移 5 nm 之后摩擦力开始突增,结合图 4 的薄膜变化可以推断此时薄膜已经完全磨损。为了更直观地分析不同载荷下薄膜润滑效果,计算了每一次往复运动摩擦系数的平均值。计算发现载荷增加会导致摩擦系数升高,这与宏观上获得的摩擦规律相似,但摩擦系数并非固定值。薄膜表面的黏滑现象在低载荷下明显,载荷增加后减弱,结果如图 8 所示。



(a) 第 1 次往复摆动摩擦系数柱状图 (b) 第 3 次往复摆动摩擦系数柱状图

图 8 不同载荷往复摆动摩擦系数柱状图

Fig. 8 Friction coefficient of the first reciprocating swing under various loads

从图8可以看出,载荷低于100 nN时薄膜未发生破坏磨损,摩擦系数的波动变化微弱。对比各载荷下往复运动的摩擦系数可知,薄膜的轻微磨损只会使摩擦系数在一定范围内波动,载荷200 nN时摩擦系数突增是由载荷和磨损共同作用造成的,400 nN载荷下往复运动过程中摩擦系数又发生了量级上的改变,根据摩擦系数可以判断薄膜已经完全磨损并失去了润滑效果。

在探究了载荷对薄膜润滑性能的影响后,针对近地卫星环境、空间站内部环境和火箭升空的情况,改变温度模拟 MoS_2 薄膜在不同场景和恶劣条件下的往复摩擦。摩擦过程载荷恒定为100 nN,在保证薄膜处于正常工作载荷条件下探究温度升高对摩擦磨损的影响。在283.32 K和300 K两个环境温度下,摩擦过程中薄膜没有发生明显的磨损现象;环境温度达到1773.15 K时,在第3次往复运动后 MoS_2 边界部分开始熔化。模拟温度在2648.15 K时,摩擦开始阶段 MoS_2 就出现了熔化,这和宏观上得到的 MoS_2 的熔点相同。

虽然环境温度在1773.15 K时,薄膜在摩擦过程中没有出现明显异样,但通过计算对比3 K温度下的摩擦力、法向受力和摩擦系数,发现摩擦力和法向受力的波动范围明显增大,但其平均值和中位数在1 nN内波动,没有明显的差距,计算出的摩擦系数也没有明显差距,而是在正常范围内波动。部分结果如图9所示。

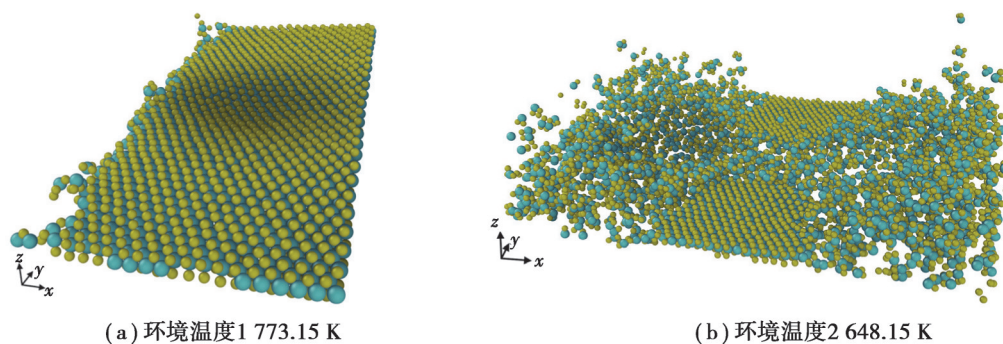


图9 薄膜高温下变化情况

Fig. 9 Film changes at high temperature

从图9可以看出在1773.15 K薄膜边界处 MoS_2 开始熔化,以S-Mo-S结构在空间中独立存在。固体原子的势能高于动能,原子被约束在晶格内使物质具有一定的形状。当温度上升,原子的动能升高,冲破了势能的约束,物质的相态就开始发生改变。薄膜边界的原子受到的作用力是内部的一半,所以环境温度还没有达到 MoS_2 的熔点时因其势能较弱开始以较慢的速度熔化。模拟过程中薄膜的势能变化也可以证明该温度下薄膜发生的是熔化而非分解。当温度达到 MoS_2 的熔点时,薄膜的熔化速度加快,且摩擦路径上的 MoS_2 更容易熔化。计算摩擦系数可以更直观地反映温度对润滑性能的影响,结果如图10和图11所示。

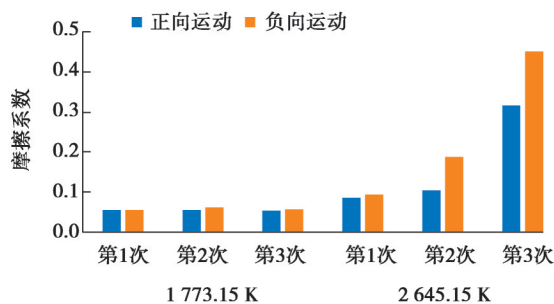


图10 高温薄膜摩擦系数柱状图

Fig. 10 Friction coefficient of high-temperature thin film

通过图10可以看出环境温度为1773.15 K时,薄膜的摩擦系数有细微的上升,但薄膜还具有润滑作用。在环境温度为2645.15 K时,摩擦系数提高了一倍,图11说明此状态下的 MoS_2 势能不断减少,物质由固相开始向其他相态转变。随着 MoS_2 熔化,摩擦系数迅速提高,与400 nN载荷下摩擦力和摩擦系数变化情况相同,说明此刻的薄膜已经失去了润滑能力。

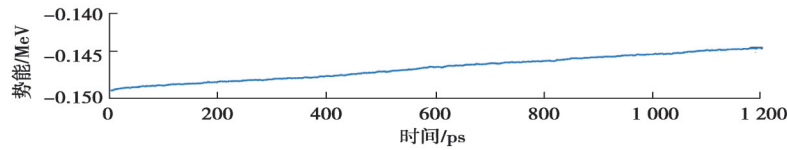
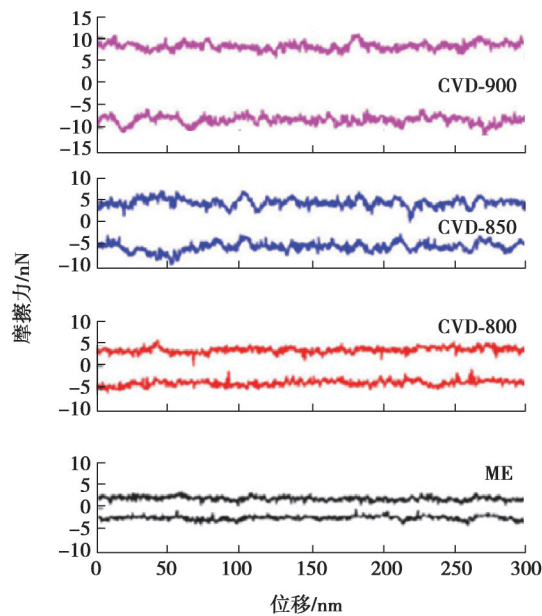
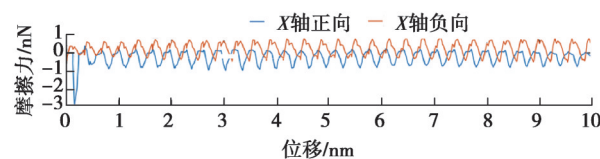


图 11 2 645.15 K 环境温度下薄膜势能变化曲线

Fig. 11 Potential energy curve of the thin film at 2 645.15 K

Ky 等^[15]通过化学气相沉积法和机械剥离法制备单层 MoS₂薄膜,探究制备工艺对 MoS₂摩擦特性的影响。不同方式制备的 MoS₂薄膜在 10 nN 载荷下的摩擦力结果如图 12^[15]所示,图中 ME 表示机械剥离法,CVD-800、CVD-850、CVD-900 分别表示在 800、860、900 °C 的化学气相沉积法。在相同载荷工况下进行分子动力学模拟验证,模拟结果如图 13 所示。对比图 12 和图 13 可以看出,模拟结果和实验结果的摩擦都因为黏滑运动而发生了促进和阻碍。并且在相同的摩擦路径上,摩擦力的变化也是相似的。通过相同载荷工况下的实验结果与模拟结果对比,证明通过分子动力学进行 MoS₂薄膜的摩擦模拟具有可行性并且所得结果可以在宏观实验中进行观测。

图 12 不同制备条件下 MoS₂层状薄膜 10 nN 载荷下摩擦实验结果^[15]Fig. 12 Friction experimental results of MoS₂ layered films prepared in different conditions under 10 nN load^[15]图 13 单层 MoS₂薄膜 10 nN 载荷下摩擦模拟结果Fig. 13 Friction simulation results of monolayer MoS₂ film under 10 nN load

3 结 论

在摩擦过程有许多因素影响润滑效果,如接触载荷、接触面积和环境温度等。在复杂因素作用的摩擦过程中摩擦系数可以直观地反映薄膜的润滑性能是否失效。通过模拟不同载荷和环境温度下 MoS₂薄膜的往复摩擦,观察薄膜的磨损变化情况,再通过摩擦系数判断薄膜润滑状态,实现了对往复摩擦过程中 MoS₂薄膜的润滑状态的了解,得到以下结论。

1)对于单层 MoS₂,探针在薄膜表面的运动为黏滑运动,这种运动现象对摩擦过程有一定的促进作用。运动期间摩擦力以晶格常数为间隔不断波动,在 20~100 nN 的范围内这个趋势非常明显。但随着载荷增加

黏滑运动有所减弱,载荷到达 200 nN 时摩擦会在薄膜上留下路径,破坏原子结构,使摩擦力波动间隔变得不规律。400 nN 是单层 MoS_2 薄膜的润滑极限,往复运动过程中的摩擦系数明显增大,且随着往复次数增加,摩擦路径上的薄膜会被消磨殆尽,失去润滑作用,使得探针与基底直接接触。

2) 环境温度在 1 773.15 K 以内不会对薄膜的润滑效果和磨损程度造成过大的影响,但环境温度超出这个阈值时,薄膜从边界处开始缓慢地熔化。当环境温度达到 MoS_2 的熔点时,薄膜迅速熔化,薄膜摩擦系数成倍增加,失去润滑作用。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] 张仁辉, 杨雪, 熊丽萍, 等. 二硫化钼纳米片的制备及其摩擦学性能研究[J]. *华东交通大学学报*, 2021, 38(3): 119-123.
Zhang R, Yang X, Xiong L P, et al. Investigation of preparation and tribological performance of MoS_2 nanosheets[J]. *Journal of East China Jiaotong University*, 2021, 38(3): 119-123. (in Chinese)
- [3] 赵云平, 张凯峰, 李永春, 等. 二硫化钼固体润滑球轴承的真空摆动特性[J]. *润滑与密封*, 2017, 42(7): 135-140.
Zhao Y P, Zhang K F, Li Y C, et al. Characteristics of vacuum swing of molybdenum disulfide solid lubrication ball bearings [J]. *Lubrication Engineering*, 2017, 42(7): 135-140. (in Chinese)
- [4] 邵宇飞, 孟凡顺, 李久会, 等. 分子动力学模拟研究孪晶界对单层二硫化钼拉伸行为的影响[J]. *物理学报*, 2019, 68(21): 247-254.
Shao Y F, Meng F S, Li J H, et al. Molecular dynamics simulation study on the effect of twin boundary on the tensile behavior of monolayer molybdenum disulfide [J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68 (21): 247-254. (in Chinese)
- [5] Schall J D, Milne Z B, Carpick R W, et al. Molecular dynamics examination of sliding history-dependent adhesion in Si-Si nanocontacts: connecting friction, wear, bond formation, and interfacial adhesion[J]. *Tribology Letters*, 2021, 69(52): 1-19.
- [6] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-layer MoS_2 transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(3): 147-150.
- [7] 潘帅航, 尹念, 张执南. 微动界面连续干摩擦行为的分子动力学模拟[J]. *机械工程学报*, 2018, 54(3): 82-87
Pan S H, Yin N, Zhang Z N. Molecular dynamics simulation for continuous dry friction on fretting interfaces[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2018, 54(3): 82-87. (in Chinese)
- [8] 孙献光, 孟春晓, 段田堂. 考虑摩擦系数和微凸体相互作用的粗糙表面接触热导分形模型(英文)[J]. *摩擦学学报*, 2020, 40(5): 626-633.
Sun X G, Meng C X, Duan T T. A fractal model of thermal contact conductance of rough surfaces considering friction coefficient and asperity interaction[J]. *Tribology*, 2020, 40(5): 626-633. (in Chinese)
- [9] Jiang J W, Park H S, Rabczuk T. Molecular dynamics simulations of single-layer molybdenum disulphide (MoS_2): Stillinger-Weber parametrization, mechanical properties, and thermal conductivity[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(6): 064307.
- [10] Liang T, Phillpot S R, Sinnott S B. Parametrization of a reactive many-body potential for Mo-S systems[J]. *Physical Review B*, 2009, 79(24): 245110.
- [11] Liang T, Phillpot S R, Sinnott S B. Erratum: parametrization of a reactive many-body potential for Mo-S systems [J]. *Physical Review B*, 2012, 85(19): 199903.
- [12] Zhou X W, Foster M E, Sills R B. An Fe-Ni-Cr embedded atom method potential for austenitic and ferritic systems[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2018, 39(29): 2420-2431.
- [13] Liang T, Zhou M, Zhang P, et al. Multilayer in-plane graphene/hexagonal boron nitride heterostructures: Insights into the interfacial thermal transport properties[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 151: 119395.
- [14] Medyanik S N, Liu W K, Sung I H, et al. Predictions and observations of multiple slip modes in atomic-scale friction[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97: 136106.
- [15] Ky D L C, Tran Khac B C, Le C T, et al. Friction characteristics of mechanically exfoliated and CVD-grown single-layer MoS_2 [J]. *Friction*, 2018, 6(4): 395-406.

(编辑 罗 敏)